

09/341921



REC'D	01 APR 1998
WIPO	PCT

Bescheinigung

PRIORITY DOCUMENT

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation"

am 31. Januar 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol C 07 D 301/32 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. Januar 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Zeichen: 197 03 627.9

Sieck

BASF Aktiengesellschaft

31. Januar 1997

NAE19960507 IB/SF/UK/ws

5

### Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation, umfassend den Schritt, daß ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid und Formalde-  
10 hyd, über einen Zulauf in eine Destillationskolonne eingeleitet und das Ethylenoxid als Kopfprodukt der Kolonne entnommen wird.

Reines Ethylenoxid ist ein weltweit in Jahrestonnagen von mehreren Millionen Tonnen hergestelltes Produkt. Der letzte Verfahrensschritt bei der Herstellung von reinem Ethylenoxid ist die Reindestillation. Dabei wird Ethylenoxid aus ei-  
15 ner wäßrigen Lösung gewonnen.

Entscheidend bei der Reindestillation von Ethylenoxid ist, daß Aldehyde, insbesondere Formaldehyd und Acetaldehyd, die im Zulauf vorhanden sind, nicht ins Reinprodukt gelangen. Die wichtigsten Gründe dafür, daß Formaldehyd bei der Reindestillation von Ethylenoxid abgetrennt werden muß, sind hohe Anforder-  
20 ungen an die Produktreinheit (häufig unter 10 ppm Gesamtaldehyd) und die Einführung neuer Katalysatoren, die zu höheren Konzentrationen an Formaldehyd im Zulauf führen.

Aus der GB-B 1,180,822 ist ein Verfahren zum Abtrennen von Formaldehyd aus einem ethylenoxidhaltigen, wäßrigen Gemisch bekannt. Der bei der Rein-  
25 destillation erzielte Reinheitsgrad des Ethylenreinoxids hängt bei diesem Verfahren wesentlich von der Menge des als Waschwasser eingesetzten Frischwassers ab. Um niedrige Formaldehydgehalte im Reinoxid zu erzielen, müssen große

Waschwasserströme eingesetzt werden, wodurch sich die Abwasserfracht erhöht. Das Verfahren ist deshalb ungünstig.

Aus EP-B 0 322 323 ist ein Verfahren zum Abtrennen von Aldehydverunreinigungen aus Rohethylenoxid durch Destillation bekannt, bei dem das Rohethylenoxid in eine Kolonne mit 50 theoretischen Stufen auf Höhe der 30. Stufe von oben eingeleitet wird. Das Ethylenoxid wird als Kopfprodukt mit einem Gehalt von etwa 0,0015 bis 0,0020 Gew.-% Aldehydverunreinigungen erhalten. Der am Sumpf der Kolonne austretende Flüssigkeitsstrom weist das im Rohethylenoxid vorliegende Wasser und Ethylenoxid in der 0,15- bis 3-fachen Gewichtsmenge des Wassers auf — der Sumpf ist also nicht ethylenoxidfrei, was verfahrenstechnisch von Nachteil ist, da die Reindestillation in diesem Fall nur in Verbindung mit einer Glykolanlage wirtschaftlich betrieben werden kann. Der hohe Ethylenoxidgehalt im Sumpf hat ferner zur Folge, daß in der bei dem bekannten Verfahren verwendeten Kolonne zur Reindestillation von Ethylenoxid nur geringe Temperaturunterschiede zwischen Kopf und Sumpf auftreten.

Wegen der Nachteile bei den vorstehend genannten Verfahren zur Reindestillation von Ethylenoxid werden heutzutage üblicherweise Verfahren verwendet, bei denen das reine Ethylenoxid als Seitenabzugsstrom gewonnen wird: Aus der US-A 4,134,797 ist beispielsweise ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation bekannt, bei dem mit Aldehyden wie Formaldehyd und Acetaldehyd verunreinigtes Rohethylenoxid in einer Kolonne mittels Fraktionierung über mehrere Gas-Flüssig-Kontaktstufen aufgereinigt wird. Das Rohethylenoxid wird dabei in einer Höhe von vorzugsweise 1 bis 20 theoretischen Gas-Flüssig-Kontaktstufen in die Kolonne eingeleitet. Das Reinoxid mit einem Gehalt von im allgemeinen weniger als 20 ppm Formaldehyd wird als Seitenabzugsstrom gewonnen. Als Kopfprodukt wird ein ethylenoxidhaltiger, mit Formaldehyd angereicherter Strom erhalten. Die Nachteile dieses Verfahrens sind der hohe apparative Aufwand, die Vergrößerung der Menge des sicherheitstechnisch proble-

matischen Ethylenreinoxids in der Kolonne und die Tatsache, daß Rohoxid nur teilweise in Reinoxid überführt wird (verunreinigtes Kopfprodukt).

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das in der Durchführung einfach ist und es zugleich ermöglicht, bei der Reindestillation  
5 von Ethylenoxid ein Produkt zu erzeugen, das weitgehend frei von Formaldehyd ist. Unter weitgehend frei ist hierbei beispielsweise zu verstehen, daß ausgehend von einem Gehalt von ca. 50 ppm oder mehr im Zulauf das gewonnene gereinigte Ethylenoxid nur noch ca. 4 ppm oder weniger enthält. Außerdem soll das Verfahren auch hohen sicherheitstechnischen Anforderungen genügen. Ferner  
10 soll es ohne Waschverfahrensschritte mit großen Abwassermengen zu einem hochgradig formaldehydfreien Ethylenoxid führen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation gelöst, umfassend den Schritt, daß ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser über ei-  
15 nen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Destillationskolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 8, bevorzugt 12 bis 56 theoretischen Stufen, erfolgt, das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% Ethylenoxid ent-  
20 hält. Außerdem wird zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer bevorzugten Ausführungsform eine Vorrichtung bereitgestellt, umfassend eine Destillationskolonne mit einem Zulauf (1) in einer Höhe über dem Sumpf (4) von mindestens 8 theoretischen Stufen bzw. im Falle einer Bodenkolonne von mindestens 12 Böden über dem Sumpf (4), einem Kopfabzug (3), wahlwei-  
25 se einem Seitenabzug (5), sowie flammensperrenden Packungen und wahlweise einem Zwischenverdampfer zwischen Zulauf (1) und Sumpf (4).

In einer anderen Ausführungsform wird ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation bereitgestellt, umfassend den Schritt, daß ein wäßriges Ge-

5 misch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Packungs- oder Füllkörperkolonne mit einer spezifische Stoffaustauschfläche A eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens  $x_{\text{Min}}$  (in m), die sich bei gegebener spezifischer Stoffaustauschfläche A (in  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) aus der Gleichung

$$x_{\text{Min}} = 5,5 \text{ m} - A \cdot 0,006 \text{ m}^2 \text{ ergibt, erfolgt,}$$

10 das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% Ethylenoxid enthält.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation bereitgestellt, umfassend den Schritt, daß ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Bodenkolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 12, bevorzugt 16 bis 84 Böden erfolgt, das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% Ethylenoxid enthält.

20 Bei allen genannten Ausführungsformen ist es ganz besonders bevorzugt, wenn das Verfahren so geführt wird, daß das Sumpfgemisch weniger als 100 ppm Ethylenoxid enthält. Hierbei wie auch bei allen übrigen Angaben von ppm sind immer Masseteile gemeint. Bei solch niedrigen Konzentrationen an Ethylenoxid im Sumpf der Kolonne — weit überwiegend wäßriges Sumpfprodukt — liegt die Sumpftemperatur in der Kolonne weit über der Temperatur am Kopf der Kolonne, wo sich reines Ethylenoxid befindet. In der Kolonne gibt es dann oberhalb des Sumpfes einen — räumlich engen — Bereich, in dem sich die Temperatur stark ändert.

Das zugeführte Rohethylenoxid enthält Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß der Zulauf zur Reindestillation deutlich oberhalb des Temperatursprungs über dem Sumpf in der Kolonne erfolgt. Die Einleitung des Rohethylenoxids erfolgt erfindungsge-  
5 maß in einer Höhe von mindestens 8, bevorzugt 12 bis 56 theoretischen Stufen, oder von mindestens 12, bevorzugt 18 bis 84 Böden über dem Sumpf.

Falls bei der Trennung eine gepackte Kolonne oder eine Kolonne mit Füllkörpern eingesetzt wird, erfolgt die Einleitung des Rohethylenoxids, bei dem es  
10 sich um ein Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% Wasser, handelt, in einer durch die vorstehend genannte Gleichung in Abhängigkeit von der spezifischen Stoffaustauschfläche festgelegten Mindesthöhe  $x_{\text{Min}}$ ; bevorzugterweise erfolgt die Einleitung des wäßrigen Gemischs über den Zulauf in einer Höhe von  $1,5 x_{\text{Min}}$  bis  $7$   
15  $x_{\text{Min}}$ . Aus der Gleichung ergibt sich beispielsweise für eine spezifische Stoffaustauschfläche von  $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$  eine Mindesthöhe von 4 m, bevorzugt eine Einleitungshöhe von 6 bis 28 m. Im Falle einer spezifischen Stoffaustauschfläche von  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  ergibt sich eine Mindesteinleitungshöhe von 2,5 m, eine bevorzugte Einleitungshöhe von 3,75 m bis 17,5 m.

20 Selbstverständlich kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Einleitung des Rohethylenoxids auch über mehrere Zufuhrleitungen erfolgen. Die unterste der mehreren Zufuhrleitungen befindet sich dabei vorzugsweise in dem vorstehend genannten erfindungsgemäßen Abstand vom Sumpf. Das Verfahren kann auch derart durchgeführt werden, daß mehr als eine Kolonne eingesetzt wird. Zwischen der Stelle bzw. den Stellen der Zufuhr des Rohethylenoxids und dem  
25 Sumpf wird dabei vorzugsweise der erfindungsgemäße Mindestabstand eingehalten.

Im zulaufenden wäßrigen Gemisch liegt der Formaldehyd überwiegend in Form von Methylenglykol vor, der in einer Gleichgewichtsreaktion mit Wasser gebildet wird. Durch die erfindungsgemäße Einleitung des wäßrigen Gemischs in die Destillationseinrichtung in einem bestimmten — wie vorstehend definiert —  
5 (Mindest)abstand vom Sumpf wird die Zone zwischen dem Zulauf und dem Sumpf der Kolonne erfindungsgemäß so lang, daß monomerer Formaldehyd, der im Sumpf aufgrund der hohen Temperaturen infolge des bei hohen Temperaturen auf der Seite des monomeren Formaldehyds liegenden Gleichgewichts freigesetzt wird, von dem im Gegenstrom laufenden Zulaufstrom wieder absorbiert  
10 wird.

Zusätzlich ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen, daß Reste von Formaldehyd, die trotz der oben beschriebenen Maßnahme in den Verstärkerteil der Kolonne gelangen, durch die Zuleitung eines kleinen Wasserstroms in den Verstärkerteil der Kolonne ausge-  
15 waschen werden; d.h. daß in einer Höhe von mindestens 1 theoretischen Stufe bzw. Boden, bevorzugt 3 bis 20 theoretischen Stufen bzw. Böden, oberhalb des Zulaufs des wäßrigen Gemischs, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und die genannte Mindestmenge an Wasser, zusätzlich ein weiteres Gemisch, hauptsächlich enthaltend Wasser oder im wesentlichen Wasser allein, über eine Zu-  
20 fuhrleitung eingeleitet wird. Ausreichend sind dabei Zufuhrwerte von etwa 0,02 für das Verhältnis Masse Wasser / Masse aufsteigender Gasstrom. Die Absorption des im Sumpf freigesetzten monomeren Formaldehyds erfolgt vorzugsweise noch im Abtriebsteil der Reindestillation durch den vorstehend erwähnten, wasserhaltigen weiteren Zulaufstrom. Reste von monomerem Formaldehyd, die in  
25 den Verstärkerteil gelangen, werden also durch das Zusatzwasser ausgewaschen.

Die anliegende Zeichnung zeigt

in Fig. 1 eine bevorzugte Ausführungsform der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Vorrichtung.

Dabei ist eine Ausführungsform dargestellt, bei der das Verfahren in einer einzigen Kolonne verwirklicht ist. Zwischen der Stelle der Zufuhr (1) des Rohethylenoxids, das Wasser, Acetaldehyd und Formaldehyd enthält, und dem Sumpf (4) aus Wasser, Acetaldehyd und Formaldehyd ist der erfindungsgemäße Mindestabstand — wie vorstehend ausgeführt — eingehalten. Bei der bevorzugten Ausführungsform gemäß Fig. 1 erfolgt die Zufuhr des weiteren wäßrigen Gemischs, vorzugsweise Wasser, das der Absorption von Resten von monomerem Formaldehyd dient, an der mit (2) gekennzeichneten Stelle. Das Produkt — das Ethylenreinoxid — wird über Kopf (3) abgezogen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein weitgehend formaldehydfreies Produkt am Kopf der Kolonne abgezogen. Zwischen dem Zulauf (1) und dem Sumpfabzug (4) befindet sich in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Seitenabzug (5), über den ein Strom aus Ethylenoxid, Wasser, Acetaldehyd und Formaldehyd entnommen wird, der gegenüber dem Zulauf an Acetaldehyd angereichert ist. Aus Gründen der Senkung der Betriebskosten wird in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zwischen dem Zulauf (1) und dem Sumpfabzug (4) ein Zwischenverdampfer vorgesehen, in den Wärme bei niedrigerer Temperatur als im Sumpfverdampfer eingetragen wird. Ferner werden in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens aus Sicherheitsgründen flammensperrende Packungen, wie sie beispielsweise in der PCT/EP/96/04818 beschrieben sind, zum Erreichen der Trennwirkung in der Kolonne bzw. an den Zuläufen und/oder Abzügen verwendet. Typische Werte für die Konzentration von Formaldehyd im Produkt liegen unter 1 bis 2 ppm.



### Beispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde durch einen Betriebsversuch in einer Ethylenoxid-Anlage [Standort: Ludwigshafen] überprüft. Dabei wurde bei Formaldehydkonzentrationen im Zulauf von etwa 170 ppm eine Formaldehyd-  
5 konzentration im Kopfprodukt von 2 ppm erreicht.

BASF Aktiengesellschaft

31. Januar 1997  
NAE19960507 IB/SF/UK/ws

5

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation, umfassend den Schritt, daß
  - 10 - ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Destillationskolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 8 theoretischen Stufen, erfolgt,
  - 15 - das Ethylenoxid am Kopf entnommen und
  - im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-% Ethylenoxid enthält.
2. Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation, umfassend den Schritt, daß
  - 20 - ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Packungs- oder Füllkörperkolonne mit einer Spezifische Stoffaustauschfläche A eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens  $x_{\text{Min}}$  (in m), die sich bei gegebener spezifischer Stoffaustauschfläche A (in  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) aus der Gleichung
  - 25 
$$x_{\text{Min}} = 5,5 \text{ m} - A \cdot 0,006 \text{ m}^2$$
 ergibt, erfolgt,

- das Ethylenoxid am Kopf entnommen und
  - im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-% Ethylenoxid enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Einleitung des wäßrigen Gemischs  
5 über den Zulauf in einer Höhe von  $1,5 x_{\text{Min}}$  bis  $7 x_{\text{Min}}$  erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die spezifische Stoffaustauschfläche A im Bereich von  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$  bis  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  liegt.
5. Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation, umfassend den Schritt, daß
- 10 - ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Bodenkolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 12 Böden erfolgt,
- das Ethylenoxid am Kopf entnommen und
- im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-% Ethylenoxid enthält.  
15
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des weiteren umfassend den Schritt, daß in einer Höhe von mindestens 1 theoretischen Stufe bzw. Boden oberhalb des Zulaufs des wäßrigen Gemischs zusätzlich ein weiteres Gemisch, hauptsächlich enthaltend Wasser, über eine Zufuhrleitung  
20 eingeleitet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zulaufende wäßrige Gemisch 20 bis 60 Gew.-% Wasser enthält.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Destillationseinrichtung flammensperrende Packungen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Destillationseinrichtung eingesetzt wird, bei der zwischen dem Zulauf und dem Sumpf ein Seitenabzug angebracht ist, über den ein Gemisch entnommen wird, das gegenüber dem zulaufenden wäßrigen Gemisch an Acetaldehyd angereichert ist.
- 5
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Destillationseinrichtung verwendet wird, bei der sich zwischen dem Zulauf und dem Sumpf ein Zwischenverdampfer befindet.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 8 oder 10, umfassend eine Destillationskolonne mit einem Zulauf (1) in einer Höhe über dem Sumpf (4) von mindestens 8 theoretischen Stufen bzw. bei einer Bodenkolonne von mindestens 12 Böden über dem Sumpf, einem Kopfabzug (3), wahlweise einem Seitenabzug (5), sowie flammensperrenden Packungen und wahlweise einem Zwischenverdampfer zwischen Zulauf (1) und Sumpf (4).
- 10
- 15

BASF Aktiengesellschaft

31. Januar 1997  
NAE19960507 IB/UK/ws

5

### **Zusammenfassung**

10

In einem Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation wird ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Destillationskolonne, eingeleitet, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 8 theoretischen Stufen erfolgt, das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten, das weniger als 5 Gew.-% Ethylenoxid enthält.

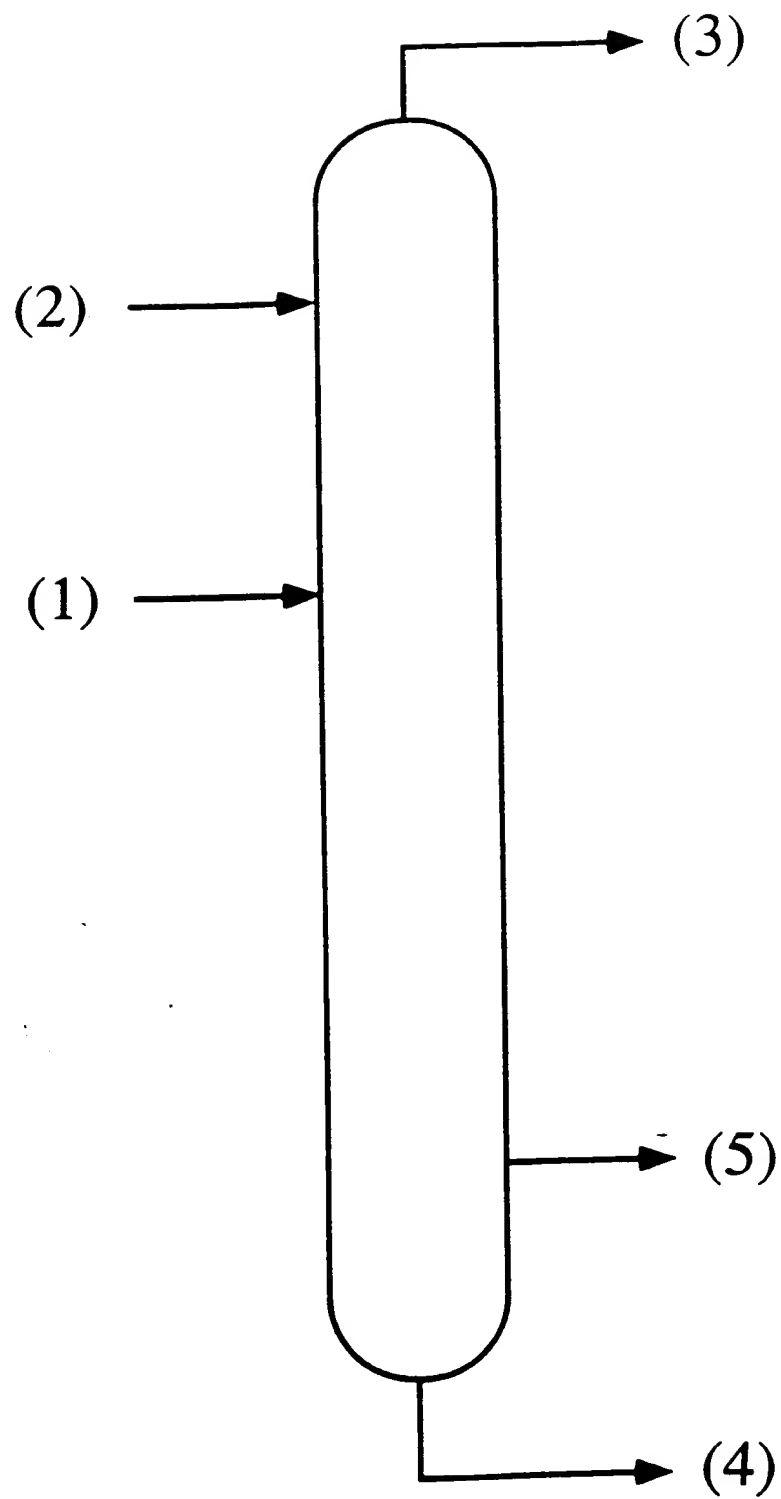


Fig. 1